

Тогда ток через сопротивление r прекратится. Для констатации этого напряжение с нагрузочного сопротивления, усиленное усилителем, подают на осциллограф. Пока компенсации нет, осциллограф регистрирует колебания напряжения на нагрузочном сопротивлении. Меняя с помощью делителя напряжение от батареи, добиваются того, чтобы колебания прекратились. Тогда вольтметр укажет искомую контактную разность потенциалов.

§ 105. Термоэлектрический ток

1. Согласно закону последовательных контактов Вольты в замкнутой цепи, состоящей из нескольких (например, трех) металлов или полупроводников (см. рис. 254), не происходит возбуждения электрического тока, если все тела цепи находятся *при одной и той же температуре*. Если, однако, температуры в местах контактов разные, то в цепи появляется электрический ток. Этот ток называется *термоэлектрическим*. Само явление возбуждения термоэлектрического тока, а также тесно связанные с ним явления *Пельтье* и *Томсона*, о которых будет сказано ниже, получили собирательное название *термоэлектричества*. Явление термоэлектрического тока было открыто в 1821 г. немецким физиком Зеебеком (1770—1831), который его подробно исследовал, хотя и дал неправильное истолкование существа своего открытия. (Зеебек думал, что под влиянием разности температур в разнородных проводниках, соединенных между собой, происходит выделение свободного магнетизма.)

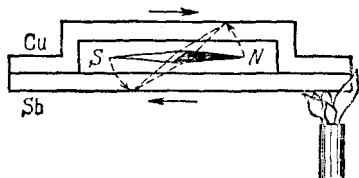


Рис. 259.

Возбуждение термоэлектрического тока можно наблюдать на следующем приборе (рис. 259). К пластинке из сурьмы (Sb) припаяна пластинка из меди (Cu). Между пластинками располагается магнитная стрелка NS . Если один из спаев нагревать, то появляется электрический ток, и магнитная стрелка отклоняется. По направлению отклонения можно судить о направлении электрического тока. Оказывается, что через нагретый спай ток идет от меди к сурьме. Если охладить тот же спай, то направление термоэлектрического тока меняется на противоположное.

Более эффектная демонстрация термоэлектрического тока осуществлена Полем. Толстая U-образная медная дуга перекрыта впаянным в нее в двух местах коротким мостиком 12 из константана (рис. 260, a). Место спая 1 подогревается пламенем газовой горелки через выступающий конец медной дуги. Для предотвращения нагревания спая 2 другой конец той же дуги загнут вниз и опущен в холодную воду. При разности температур между горячим и холодным

спаями в 500°C электродвижущая сила пары медь — константан составляет всего $0,027$ В. Однако, ввиду малости сопротивления медной дуги, термоэлектрический ток может быть порядка сотен ампер. Для обнаружения такого большого тока берется кусок железа прямоугольной формы с двумя отверстиями, разрезанный на две половины 1 и 2, как указано на рис. 260, б (поперечный разрез). Одна половина куска располагается сверху, а другая снизу медной дуги. Кусок в целом служит железным сердечником, а медная дуга — единственным витком, обвивающимся вокруг него. Нижний кусок 2

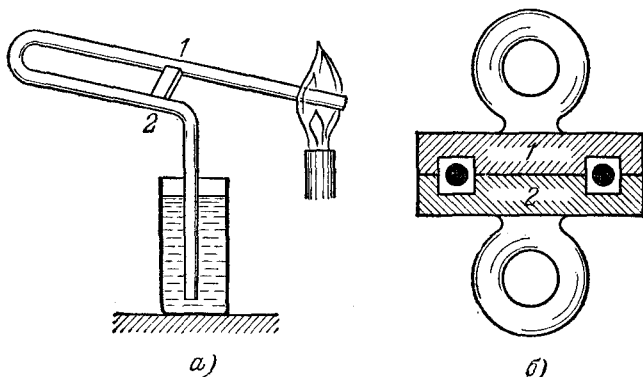


Рис. 260.

выполняет роль якоря. С помощью такого устройства на лекционных демонстрациях удастся удерживать груз в несколько килограммов (вместе с якорем). Сам Поль доводил удерживаемый груз до 50 кг.

Металл или полупроводник, к которому идет ток через более нагретый спай термоэлектрической пары, называется *положительным*, а другой — *отрицательным*. Первый играет роль анода, а второй — катода. Так, в термоэлектрической паре медь — сурьма (см. рис. 259) сурьма будет положительной, а медь отрицательной. По этому признаку Зеебек, а затем и другие исследователи расположили металлы в так называемый *термоэлектрический ряд*, аналогичный ряду Вольты.

2. Электродвижущая сила всякой термодуши складывается из электродвижущих сил обоих ее спаев. Электродвижущая сила одного спаив зависит от рода контактирующих металлов и от температуры. Если обозначить ее через $f(t)$, то электродвижущая сила термодуши представится разностью

$$\mathcal{E} = f(t_1) - f(t_2), \quad (105.1)$$

где t_1 — температура более, а t_2 — менее нагретого спаив. Производная $\alpha = df/dt$ называется *коэффициентом термоэлектродвижу-*

щей силы. Как и функция f , коэффициент α является характеристикой обоих металлов термопары. На практике это создает определенные неудобства. Для избежания их условились величину α измерять по отношению к одному и тому же металлу, за который принимается свинец. Это означает, что α измеряется для термопары, у которой одна ветвь составлена из исследуемого материала, а другая — из свинца. Коэффициент термоэлектродвижущей силы α_{12} металла 1 по отношению к металлу 2 определится формулой

$$\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2, \quad (105.2)$$

где α_1 и α_2 — значения коэффициентов термоэлектродвижущей силы металлов 1 и 2 соответственно по отношению к свинцу. Все эти величины зависят от чистоты материалов и сильно меняются с добавлением примесей.

Простейшей является линейная функция $f(t) = f_0 + \alpha t$. В этом случае

$$\mathcal{E} = \alpha (t_1 - t_2). \quad (105.3)$$

Существуют пары металлов, для которых такая простая формула оправдывается в довольно широких пределах. К ним относятся, например, термопары: (Cu, Bi), (Ag, Cu), (Au, Cu), (Pt, Fe). Для других термопар зависимость f от t более сложная, например: $f(t) = f_0 + \alpha t + \beta t^2$, где α и β — постоянные. В этом случае

$$\mathcal{E} = \alpha (t_1 - t_2) \left[1 + \frac{\beta}{\alpha} (t_1 + t_2) \right]. \quad (105.4)$$

К формуле такого вида пришел М. П. Авенариус (1835—1895) на основе анализа экспериментальных данных и Тэт (1831—1901) на основе полутеоретических соображений. Согласно формуле (105.4) величина \mathcal{E} обращается в нуль при $t_1 = t_2$ и при $t_1 + t_2 = -\alpha/\beta$. Величина $\tau = 1/2 (t_1 + t_2)$ называется *температурой нейтральной точки*. Если при неизменном значении t_2 повышать температуру t_1 , то \mathcal{E} будет возрастать по параболическому закону, достигнет максимума при $t_1 = \tau$, а затем обратится в нуль и изменит знак при температуре $t_1 = 2\tau - t_2$. Температура $t_1 = 2\tau - t_2$, при которой величина \mathcal{E} проходит через нуль, называется *точкой инверсии*.

3. Необходимость возникновения термоэлектрического тока видна уже из формулы (104.2), определяющей внутреннюю контактную разность потенциалов на границе двух металлов. Дело в том, что химические потенциалы μ_1 и μ_2 зависят от температуры. Поэтому, если температуры спаев термопары неодинаковы, то будут неодинаковыми и внутренние контактные разности потенциалов. Это ведет к нарушению электрического равновесия и возникновению термоэлектрического тока.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Рассуждение проведем применительно к полупроводникам, так как таким путем будет достигнута большая общность, поскольку в полупроводниках ток переносят не только электроны, но и дырки. Предположим сначала, что носителями тока являются только электроны. Возьмем единственный полупроводник, имеющий форму стержня. Будем нагревать один из его концов, оставляя температуру второго неизменной. Концентрация электронов проводимости в полупроводниках возрастает с повышением температуры. Поэтому у нагретого конца она будет

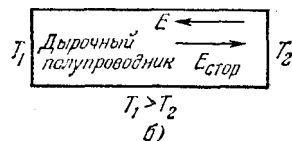
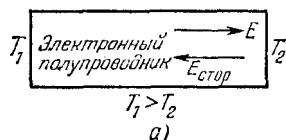


Рис. 261.

больше, чем у холодного. Электроны от нагретого конца начнут диффундировать к холодному. Горячий конец, теряя электроны, будет заряжаться положительно, а холодный — отрицательно. Внутри полупроводника возникнет электрическое поле E , направленное от горячего конца к холодному. Тормозя диффузию электронов, оно будет нарастать до тех пор, пока диффузия не прекратится. Тогда установится *стационарное состояние*, в котором горячий конец полупроводника окажется заряженным положительно, а холодный — отрицательно. Градиент концен-

трации электронов, имеющийся в полупроводнике, в отношении возбуждения электрического тока формально эквивалентен полю сторонних сил $E^{\text{стоп}}$, уравнивающему в установившемся состоянии электрическое поле E : $E^{\text{стоп}} = -E$. Таким образом, в электронном полупроводнике поле сторонних сил $E^{\text{стоп}}$ направлено от холодного к горячему концу (рис. 261, а).

Приведенное рассуждение применимо и к полупроводнику с дырочной проводимостью. Только теперь следует говорить о *диффузии дырок*, а не электронов. В дырочном полупроводнике нагретый конец зарядится отрицательно, а холодный — положительно. В установившемся состоянии поле E будет направлено от холодного конца к горячему, а поле сторонних сил $E^{\text{стоп}}$ — от горячего к холодному (рис. 261, б).

В проводниках смешанного типа от горячего конца к холодному диффундируют одновременно и электроны, и дырки, возбуждая электрические поля в противоположных направлениях. В таких полупроводниках, в зависимости от величины концентраций и подвижностей электронов и дырок, результирующее электрическое поле E и поле сторонних сил $E^{\text{стоп}} = -E$ могут быть направлены как к горячему, так и к холодному концам стержня. В некоторых случаях электрические поля, возникающие из-за диффузии электронов и дырок, компенсируют друг друга, т. е. $E = -E^{\text{стоп}} = 0$.

Тогда никакой разности потенциалов между концами полупроводника не возникает. Такой случай имеет место в свинце. Вот почему коэффициент термоэлектродвижущей силы α всех материалов принято выражать относительно свинца.

Разность потенциалов между нагретым и холодным концами полупроводника зависит от материала последнего. Поэтому, если взять две проволоки AB и $A'B'$ из разных материалов, концы которых A и A' поддерживаются при одной, а концы B и B' при другой температуре (рис. 262, а), то равновесные разности потенциалов на концах каждой проволоки будут разными. Соединим в термопару конец A с A' , а конец B с B' (рис. 262, б, в). Тогда электрическое равновесие нарушится и в цепи $ABB'A'A$ потечет электрический



Рис. 262.

ток. Это и есть термоэлектрический ток. Допустим, что проволока $A'B'$ сделана из свинца. Тогда в ней $E_{стор} = 0$ и весь ток будет обусловлен сторонними силами, действующими в проволоке AB . Если AB изготовлена из электронного полупроводника, то ток через горячий спай потечет от A к A' (рис. 262, б). Если же она изготовлена из дырочного полупроводника, то он потечет в противоположном направлении (рис. 262, в). Мы видим, что по знаку коэффициента термоэлектродвижущей силы α можно судить о природе носителей тока в полупроводниках: коэффициент α положителен для дырочных и отрицателен для электронных полупроводников.

4. На основании изложенных соображений следует ожидать, что термоэлектрические свойства должны быть выражены значительно сильнее у полупроводников, чем у металлов. Действительно, электроны в металлах находятся в состоянии вырождения. Их энергия весьма слабо зависит от температуры, а концентрация имеет одинаковые значения как при низких, так и при высоких температурах. Слабо зависит от температуры у металлов и положение уровня химического потенциала. Поэтому коэффициент термоэлектродвижущей силы α для металлов и сплавов не превосходит нескольких $\text{мкВ}/^\circ\text{C}$ (табл. 6). В полупроводниках, напротив, концентрации дырок и электронов проводимости, а также все параметры, перечисленные выше, сильно меняются с температурой.

Поэтому для них коэффициент термоэлектродвижущей силы α значительно больше, чем у металлов, и может превышать 1000 мкВ/°С (табл. 7).

Таблица 6

Значения коэффициента термоэлектродвижущей силы для некоторых металлов и сплавов

Материал	α , мкВ/°С	Материал	α , мкВ/°С	Материал	α , мкВ/°С
Висмут	-68,0	Натрий	-6,5	Золото	+2,9
Константан	-38,0	Платина	-4,4	Цинк	+3,1
Копель	-38,0	Ртуть	-4,4	Вольфрам	+3,6
Никель	-20,8	Алюминий	-0,4	Кадмий	+4,6
Нихром	-18,0	Олово	-0,2	Молибден	+7,6
Алюмель	-17,3	Магний	0,0	Железо	+15,0
Калий	-13,6	Свинец	0,0	Хромель	+24
Палладий	-8,9	Серебро	+2,7	Сурьма	+43

Таблица 7

Значения коэффициента термоэлектродвижущей силы для некоторых полупроводников

Материал	α , мкВ/°С	Материал	α , мкВ/°С	Материал	α , мкВ/°С
Tl ₂ S	-780	Pb—Te—Se	-160	Bi ₂ Te ₃	+170
MoS	-770	PbS	-160	Bi ₂ Se ₃	+200
V ₂ O ₅	-750	PbSe	-160	SbZn	+200
WO ₃	-740	PbTe	-160	NiO	+240
CuO	-700	SnO	-140	MoS ₂	+300
Fe ₂ O ₃	-613	CdO	-40	Mn ₂ O ₃	+385
FeO	-500	CuS	-7	CoO	+450
Fe ₃ O ₄	-430	FeS	+26	SiC(черный)	+800
SiC(зеленый)	-300	CdO	+30	Tl ₂ S	+800
FeS ₂	-200	Bi ₂ S ₃	+80	Se	+1000
CoSb ₃	-200	Sb ₂ Te ₃	+100	CuO	+1120
MgO ₃ H ₂	-200	FeTiO ₃	+140	Cu ₂ O	+1200
Bi—Te—Se	-170	Bi—Sb—Te	+160		

5. Термоэлектричество может быть использовано для генерации электрического тока. Отдельная термопара (термоэлемент) имеет слишком малую электродвижущую силу. Для получения значительных напряжений термоэлементы соединяют последовательно в батареи, как указано на схематическом рис. 263. Все нечетные спая поддерживаются при одной, а четные — при другой температуре. В результате электродвижущие силы отдельных термоэлементов складываются. Термобатарея подобна тепловой машине,

включенной между нагревателем и холодильником. В такой машине большая часть тепла, полученного от нагревателя, бесполезно теряется в результате теплопроводности и джоулева нагрева. Термобатареи из металлических термопар обладают слишком малыми к. п. д. (около 0,1%). Поэтому металлические термопары используются только для измерения температур и потоков лучистой энергии (см. т. II, § 5). Значительно выгоднее термобатарей из полупроводников. Одна ветвь термопары в них изготавливается из проводника с электронной, а другая — с дырочной проводимостью. К. п. д. полупроводниковых термоэлементов достигает 15% и в дальнейшем, несомненно, будет повышен еще больше. В СССР и других промышленно развитых странах ведется разработка полупроводниковых термоэлектрогенераторов для прямого преобразования в электрическую тепловую энергию Солнца, ядерных реакторов и пр.

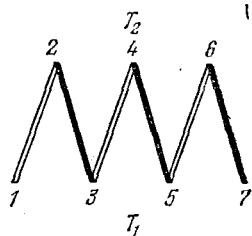


Рис. 263.

§ 106. Явление Пельтье

1. В 1834 г. французский часовщик Пельтье (1785—1845) опубликовал статью о температурных аномалиях, наблюдаемых на границе двух различных проводников при прохождении через них электрического тока. Сам Пельтье не совсем уяснил сущность открытого им явления. Истинный смысл явления Пельтье был установлен в 1838 г. Ленцем (1804—1865). В углубление на стыке стержней из висмута и сурьмы Ленц поместил каплю воды. При пропускании электрического тока в одном направлении вода замерзала, а при пропускании в противоположном направлении образовавшийся лед таял. Тем самым было установлено, что при прохождении через контакт двух проводников электрического тока, в зависимости от направления последнего, помимо джоулева тепла выделяется или поглощается дополнительное тепло, которое получило название *тепла Пельтье*. В этом и состоит *явление Пельтье*. Таким образом, оно является обратным по отношению к явлению Зеебека. В отличие от тепла Джоуля — Ленца, которое пропорционально квадрату силы тока, *тепло Пельтье пропорционально первой степени силы тока и меняет знак при изменении направления последнего*. Тепло Пельтье, как показали экспериментальные исследования, можно выразить формулой

$$Q_{\text{П}} = \Pi q, \quad (106.1)$$

где q — количество прошедшего электричества, а Π — так называемый *коэффициент Пельтье*, величина которого зависит от природы контактирующих материалов и от их температуры. Тепло